

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-105182

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
C08J 5/18
C08K 5/103
C08L 71/02

(21)Application number : 2001-299788

(71)Applicant : NEW JAPAN CHEM CO LTD
KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : YOSHIMURA MASAFUMI
KAMOGAWA TOSHIYUKI
HATTORI KAZUHIRO
KOBAYASHI HIDEKAZU

**(54) PLASTICIZER FOR LACTIC ACID-BASED POLYMER, RESIN COMPOSITION
COMPRISING PLASTICIZER AND LACTIC ACID-BASED POLYMER, AND MOLDED PRODUCT**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hardly volatile plasticizer which gives a molded product of a lactic acid-based polymer excellent, under service conditions, in stability with time and flexibility and suffering from no bleeding out of the plasticizer, a composition comprising the plasticizer and the lactic acid-based polymer, and its molded article.

SOLUTION: The plasticizer for a polylactic acid comprises a dibenzoate of a polyethylene glycol having a number-average molecular weight of at least 150, preferably, a dibenzoate of a polyethylene glycol having a number-average molecular weight of 200 or a dibenzoate of a polyethylene glycol having a number-average molecular weight of 300. The lactic acid-based polymer composition is mainly composed of a plasticized lactic acid-based polymer containing the plasticizer. A molded article thereof is also provided.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-105182

(P2003-105182A)

(43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/103		C 0 8 K 5/103	
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-299788(P2001-299788)

(22) 出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(71) 出願人 000191250

新日本理化学株式会社

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 吉村 雅史

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新

日本理化学株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系ポリマー用可塑剤、該可塑剤及び乳酸系ポリマーを含有する樹脂組成物及び成形体

(57) 【要約】

【課題】 使用条件下で経時安定性、柔軟性に優れかつ可塑剤のブリードアウトのない乳酸系ポリマー成形体を与える揮発性の少ない可塑剤、該可塑剤及び乳酸系ポリマーを含む組成物及びその成形品を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が150以上のポリエチレングリコールのジベンゾエート、特に数平均分子量200のポリエチレングリコールのジベンゾエート又は数平均分子量300のポリエチレングリコールのジベンゾエートからなるポリ乳酸用可塑剤、該可塑剤を含む可塑化された乳酸系ポリマーを主成分とする乳酸系ポリマー組成物及びその成形品。

(2)

特開2003-105182

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が150以上のポリエチレングリコールのジベンゾエートからなる乳酸系ポリマー用可塑剤。

【請求項2】 ポリエチレングリコールの数平均分子量が150～5000である請求項1に記載の乳酸系ポリマー用可塑剤。

【請求項3】 数平均分子量が150以上のポリエチレングリコールのジベンゾエートからなる乳酸系ポリマー用可塑剤及び乳酸系ポリマーを含有する乳酸系ポリマー組成物。

【請求項4】 ポリエチレングリコールの数平均分子量が150～5000である請求項3に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項5】 乳酸系ポリマーが、重量平均分子量5万以上のものである請求項3又は4に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項6】 乳酸系ポリマー100重量部に対して、乳酸系ポリマー用可塑剤を1～300重量部含む請求項3～5のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項7】 請求項3～6のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物を成形してなる成形体。

【請求項8】 シート又はフィルムの形態にある請求項7に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、乳酸系ポリマー用の可塑剤、該可塑剤及び乳酸系ポリマーを含有する乳酸系ポリマー組成物、該乳酸系ポリマー組成物を成形してなる乳酸系ポリマー成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自然保護の観点から、自然環境下では分解しないポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなど汎用プラスチックの使用後の処分方法が問題となっている。これら汎用プラスチックの大部分は、リユース又はリサイクルされることなく焼却や埋立により処分されている。

【0003】しかし、焼却では、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンでは、燃焼カロリーが高く、焼却炉を傷め易い。また、ポリ塩化ビニルでは、焼却時にダイオキシン等の有害物質を発生することが知られている。埋立では、これらの汎用プラスチックは化学的に安定であり、半永久的に残留し、埋立地不足が深刻化する原因となっている。

【0004】これらの問題を解決するため、自然環境下で分解する生分解性ポリマー及びその成形品が求められており、3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ吉草酸の共重合体、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネートなどの脂肪族ポリエステル系の自然分解型樹脂の研究が活発に行われている。その一つに乳酸系ポリマー及

びその共重合体がある。

【0005】ポリ乳酸は、生分解性を有し、燃焼カロリーがポリエチレンやポリプロピレンなどの約1/3～1/2と低く、焼却炉を傷めることがなく、また、焼却時に塩化水素、NO_x、SO_x、とりわけダイオキシン等の有毒ガスを発生しない特徴がある。さらに、ポリ乳酸は、毎年再生可能な植物資源（トウモロコシ等）を出発原料に利用できるため、石油のような化石資源を使用しなくてもよく、汎用プラスチックの代替可能な材料として期待されている。

【0006】しかしながら、ポリ乳酸自体は結晶性が高く剛直な分子構造を有することから剛性は優れているものの、柔軟性がなく、脆いという欠点がある。これまで、柔軟性が要求される成形物やフィルムなどの用途、例えば、農業袋、マルチフィルム、植生シート、養生シート、防獣・防虫ネットなどの農園芸林業資材、法面保護材、土壌補強材、ドレン材などの土木建築資材、食品包装フィルム、ストレッチフィルムなどの食品包装材料、紙おむつ、生理用品包装などの衛生用品材料、水切りネット、ゴミ袋、レジ袋などの日常生活資材等の用途にはほとんど用いることができなかった。そのため柔軟性が要求されるかかる用途にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどの汎用樹脂が用いられてきた。

【0007】かかる問題点を解消する方法として、乳酸系ポリマーに可塑剤成分を添加する方法が開示されている。例えば、(1)特開平4-335060号公報には、乳酸系ポリマーに可塑剤を添加した組成物が開示されており、該公報には可塑化効果が良好な可塑剤として、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジオクチル等が記載されているが、その可塑化効果は小さく、一般フィルム用途に使用するには、実用土、柔軟性が不十分であった。

【0008】更に、該公報には、フタル酸系可塑剤としてフタル酸ジオクチルが記載されている。しかし、フタル酸ジオクチルは、可塑化効果が小さく、ブリードアウトが発生しやすいこと、また揮発しやすい等の欠点を有している。

【0009】(2)特開平8-34913号公報、及び特開平11-116788号公報には、乳酸系ポリマーに、アセチルクエン酸トリブチル、トリアセチンを可塑剤として添加した組成物が記載されている。アセチルクエン酸トリブチル、トリアセチンは可塑化効果はあるものの、揮発性が高く、かつブリードアウトが発生しやすい欠点を有する。

【0010】(3)特開平8-199052号公報、特開平8-199053号公報、及び特開平8-283557号公報には、ポリエチレングリコールジアルキルエステルを可塑剤に用いることが提案されているが、これらの可塑剤を用いた場合、柔軟性は良好なものの、揮発

(3)

特開2003-105182

3

性が高く、ブリードアウトが発生しやすい欠点を有する。

【0011】そのため、上記(1)～(3)に記載の従来法により得られる成形体は、経時安定性が必ずしも十分とは言えない。

【0012】(4)特開2000-136300号公報には、乳酸系ポリマーの可塑剤としてポリプロピレングリコールジベンゾエートが記載されている。これらの可塑剤は、揮発性が低く、ブリードアウトが少ないが、柔軟性が小さく、十分な実用性を有しているとは言えない。

【0013】これらの公報からも明らかなように、日常的に使用する条件下で、揮発性が十分低く、経時安定性に優れ、しかも、優れた柔軟性を有する乳酸系ポリマー成形体を与え、かつ乳酸系ポリマー成形体からのブリードアウトのない可塑剤が強く求められている。

【0014】

【課題を解決するための課題】本発明の目的は、日常的な使用条件下で、経時安定性、柔軟性に優れ且つ可塑剤のブリードアウトがない成形体を製造できる揮発性の少ない乳酸系ポリマー用可塑剤、該可塑剤及び乳酸系ポリマーを含有する乳酸系ポリマー組成物、並びに、該乳酸系ポリマー組成物を成形してなる成形品を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を達成するために鋭意検討の結果、特定のポリエチレングリコールジベンゾエートを可塑剤成分として乳酸系ポリマーに配合して乳酸系ポリマー組成物を得、これを成形することにより、通常の使用条件下で揮発性が十分低く、柔軟性があり、かつ可塑剤のブリードアウトがない乳酸系ポリマー成形体が得られることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0016】即ち、本発明は、次に示すポリエチレングリコールジベンゾエートからなる乳酸系ポリマー用可塑剤、該可塑剤を含む乳酸系ポリマー組成物及びその成形品を提供するものである。

【0017】項1 数平均分子量が150以上のポリエチレングリコールのジベンゾエートからなる乳酸系ポリマー用可塑剤。

【0018】項2 ポリエチレングリコールの数平均分子量が150～5000である上記項1に記載の乳酸系ポリマー用可塑剤。

【0019】項3 数平均分子量が150以上のポリエチレングリコールのジベンゾエートからなる乳酸系ポリマー用可塑剤及び乳酸系ポリマーを含有する乳酸系ポリマー組成物。

【0020】項4 ポリエチレングリコールの数平均分子量が150～5000である上記項3に記載の乳酸系ポリマー組成物。

4

【0021】項5 乳酸系ポリマーが、重量平均分子量5万以上のものである上記項3又は4に記載の乳酸系ポリマー組成物。

【0022】項6 乳酸系ポリマー100重量部に対して、乳酸系ポリマー用可塑剤を1～300重量部含む請求項3～5のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物。

【0023】項7 上記項3～6のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物を成形してなる成形体。

【0024】項8 シート又はフィルムの形態にある上記項7に記載の成形体。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の乳酸系ポリマー用可塑剤 本発明において乳酸系ポリマー用可塑剤として使用するポリエチレングリコールジベンゾエートは、ポリエチレングリコール部分の両末端(OH基)が安息香酸でエステル化された構造を有することを特徴とするものである。

【0026】該ポリエチレングリコールジベンゾエート可塑剤の原料であるポリエチレングリコールの平均分子量として特に制限はないが、あまり高分子量のポリエチレングリコールのジベンゾエートでは、乳酸系ポリマー組成物の経時安定性が不十分となり、低分子量ポリエチレングリコールのジベンゾエートでは、低温特性が悪くなるため好ましくない。一般にはポリエチレングリコールの数平均分子量は150以上、特に150～5000、好ましくは200～2000、より好ましくは200～600である。

【0027】かかるポリエチレングリコールジベンゾエートとしては、例えば、数平均分子量150のポリエチレングリコールのジベンゾエート、数平均分子量200のポリエチレングリコールのジベンゾエート、数平均分子量300のポリエチレングリコールのジベンゾエート、数平均分子量400のポリエチレングリコールのジベンゾエート、数平均分子量500のポリエチレングリコールのジベンゾエート、数平均分子量600のポリエチレングリコールのジベンゾエート等があげられる。なかでも特に、数平均分子量200のポリエチレングリコールのジベンゾエート、数平均分子量300のポリエチレングリコールのジベンゾエートが好ましい。

【0028】本発明に用いられる該ポリエチレングリコールジベンゾエートは、従来公知の方法で製造することができる。具体的には、安息香酸とポリエチレングリコールとのエステル化反応、アルキル(特にC1～C4)ベンゾエートとポリエチレングリコール又は安息香酸とポリエチレングリコールジエステル(特にジ(C1～C4アルキル)エステル)とのエステル交換反応、ベンゾイルクロリドとポリエチレングリコールとの反応等によって製造することができる。

【0029】これら反応の条件は、通常の条件を採用で

50

(4)

特開2003-105182

5

きる。例えば、エステル化反応は、ポリエチレングリコール1モルに対して2モル以上（特に2.1～3モル程度）の安息香酸を、キシレン、トルエン等の溶媒の存在下又は不存在下で、且つ、パラトルエンスルホン酸、テトラブトキシチタネートなどの酸触媒又はルイス酸触媒を用いて、100～250℃程度の温度条件下で行われる。また、エステル交換反応は、ポリエチレングリコール1モルに対して2モル以上（特に2.1～3モル程度）のアルキル（特にC1～C4）ベンゾエートを、キシレン、トルエン等の溶媒の存在下又は不存在下で、且つ、酸化カルシウム、テトラブトキシチタネートなどの金属酸化物又はルイス酸触媒を用いて、150～250℃程度の温度条件下で行われる。また、ベンゾイルクロリドとポリエチレングリコールとの反応は、ポリエチレングリコール1モルに対して2モル以上（特に2.1～3モル程度）のベンゾイルクロリドを、アセトン、メチルエチルケトン等の溶媒の存在下又は不存在下で、且つ、ピリジン、水酸化ナトリウム等のアミン又はアルカリの存在下で、30～150℃程度の温度条件下で行われる。

【0030】乳酸系ポリマー

本発明に係る主成分である「乳酸系ポリマー」としては、(a)乳酸ホモポリマー、(b)乳酸コポリマー、及び(c)乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種と他のポリマーとのブレンドポリマー等を例示できる。

【0031】かかる乳酸系ポリマーの原料である乳酸成分としては、特に限定されるものではないが、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はこれらの混合物、又は、乳酸環状2量体であるL-ラクチド、D-ラクチド、me

so-ラクチド又はこれらの混合物を使用することができる。

【0032】乳酸としては、L体とD体の比(L/D)は特に限定されるものではないが、高い融点を得るためには、光学純度が高い方が好ましい。具体的には、乳酸として、総乳酸中、L体を80モル%以上、特にL体を95モル%以上含むことが好ましい。また、ラクチドについても、総ラクチド中、L体を80モル%以上、特にL体を95モル%以上含むことが好ましい。

【0033】かかる乳酸ポリマーのうち、乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーの重量平均分子量は、特に限定されず広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは5万以上、更に好ましくは5万～50万、更に好ましくは10万～50万である。

【0034】＜乳酸ホモポリマー＞本発明で使用する乳酸ホモポリマーとしては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はこれらの混合物を直接脱水縮合するか、又は、L-ラクチド、D-ラクチド、meso-ラクチド又はこれらの混合物等の乳酸環状2量体ラクチドを開環重合することにより得られるポリマーを例示できる。

6

【0035】＜乳酸コポリマー＞乳酸コポリマーは、前記の乳酸モノマー、ラクチド又は乳酸ホモポリマーと他の共重合可能な成分とのランダム又はブロック共重合体である。

【0036】この場合、乳酸コポリマーの製造に使用する乳酸ホモポリマーとしては、広い範囲のものが使用できるが、重量平均分子量1000～20000程度、好ましくは5000～10000程度のものであることが望ましい。

【0037】上記共重合可能な他の成分としては、例えば、分子内に2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つ化合物、例えば、a) ジカルボン酸、b) 多価アルコール、c) 乳酸以外のヒドロキシカルボン酸、d) ラクトン等、及びe) これらの種々の構成成分より成る各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0038】a) 上記ジカルボン酸としては、具体的には、炭素数4～50、特に炭素数4～20の直鎖又は分岐の飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸、及び数平均分子量2000以下、特に1000以下のポリエーテルジカルボン酸が例示される。

【0039】特に、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の炭素数4～20の直鎖脂肪族ジカルボン酸、及び、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

【0040】ポリエーテルジカルボン酸としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコールなどのポリアルキレンエーテルの両末端にカルボキシル基を有するジカルボン酸が好ましく、これらのうちでも、特に数平均分子量が2000以下、好ましくは1000以下、さらに好ましくは178～1000のポリエーテルジカルボン酸が好ましい。

【0041】b) 上記多価アルコールとしては、脂肪族ポリオール類、芳香族多価アルコール類、及びポリアルキレンエーテル類が例示される。

【0042】上記脂肪族ポリオールとしては、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの水酸基を2～4個有する炭素数2～50、特に2～20の脂肪族ポリオール類を例示できる。

【0043】上記芳香族多価アルコール類としては、ビス(オルソ、メタ又はパラ)ヒドロキシメチルベンゼン、ヒドロキノンなどの炭素数6～20の芳香族ジオール類、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノール類に炭素数2～4のアルキレンオキシド(特

50

(5)

特開2003-105182

7

にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等)を付加反応させた数平均分子量2000以下、特に数平均分子量1000以下の芳香族ジオール類を例示できる。

【0044】上記ポリアルキレンエーテル類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の数平均分子量が2000以下、特に1000以下のエーテルグリコール類が挙げられる。

【0045】c) 前記ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸等の炭素数2~18のヒドロキシカルボン酸(但し、乳酸を除く)が挙げられる。

【0046】d) 前記ラクトンとしては、グリコリド、 ϵ -カプロラクトングリコリド、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 δ -ブチロラクトン、 β -または γ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0047】e) 上記e)の各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネートとしては、乳酸コポリマー製造に従来から使用されているものであれば、特に制限されることなく使用でき、これらの重量平均分子量としては、1000~150000、好ましくは5000~100000の範囲のものが推奨される。

【0048】上記各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネートのうちでも、特に、ポリエステルをモノマーとするのが好ましい。かかるモノマーとしてのポリエステルとしては、例えば、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなる脂肪族ポリエステルが好ましい。

【0049】上記脂肪族ポリエステルの一方の構成成分である脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの炭素数4~20の直鎖脂肪族ジカルボン酸が好ましいが、側鎖や二重結合を有しているものも用いることができる。

【0050】上記脂肪族ポリエステルの他方の構成成分である脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオールなどの炭素数2~20の脂肪族ジオール及びポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリアルキレンエーテル(単独重合体又は共重合体)及びポリアルキレンカーボネートが例示される。ポリアルキレンエーテル及びポリアルキレンカーボネートとしては、数平均分子量が2000以下、特に1000以下のものが好ましい。

【0051】かかる脂肪族ジカルボン酸や脂肪族ジオールの他に、副次的な成分として、乳酸、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸などのヒドロキシカルボン

8

酸、ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン、芳香族ジカルボン酸などのエステル結合形成性の官能基を有する化合物であれば、本発明の効果が損なわれない範囲で、上記脂肪族ポリエステル構成成分として用いることもできる。

【0052】以上のような乳酸コポリマーのうちでも、特に、乳酸と前記ヒドロキシカルボン酸(乳酸を除く)との共重合体、乳酸/ジオール/ジカルボン酸共重合体(特に、乳酸と前記脂肪族ジオールと前記脂肪族ジカルボン酸との共重合体)、乳酸と前記ラクトンとの共重合体等が好ましい。

【0053】本発明で使用する乳酸コポリマーにおいて、上記共重合成分a)~e)は、乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーの全重量の50重量%未満が好ましい。共重合成分が多いと、乳酸系ポリマーの結晶性や耐熱性が低下する傾向が見られることから、共重合成分の比率は目的や用途によって適宜選択されるが、乳酸系ポリマーの全重量に対して、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは5~20重量%であることが推奨される。

【0054】<ブレンドポリマー>ブレンドポリマーは、上記乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種を主成分とし、更に、他のポリマーとして、ポリエステル、例えば、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル又はそれらの混合物を含む配合物である。該他のポリマーとしては、特に、生分解性の点から脂肪族ポリエステルが好ましい。

【0055】他のポリマーの配合比率は、目的と用途により適宜選択されるが、上記乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種95~50重量%に対し、ポリエステル5~50重量%の範囲が好ましい。ポリエステルの量が、5重量%未満であると柔軟性や耐衝撃性が得られにくい傾向にあり、50重量%を越えると、ポリエステルが成形体表面にブリードアウトする傾向が高くなり、また透明性が得られにくくなる傾向にある。上記乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種9~4~60重量%に対し、ポリエステル6~40重量%の範囲がより好ましい。

【0056】かかるブレンドポリマーにおけるポリエステルの分子量は、あまり低分子量であると機械的物性が不十分となり好ましくない。ポリエステルとしては、重量平均分子量が、好ましくは1万以上、更に好ましくは3万以上、更に好ましくは5万以上、通常、50000~300000のものが最も広く用いられる。

【0057】脂肪族ポリエステルの構成成分である脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの炭素数4~20の直鎖脂肪族ジカルボン酸が好ましいが、側鎖や二重結合を有しているものも用いることができる。

【0058】もう一方の構成成分である脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオールなどの炭素数2～20の脂肪族ジオール及びポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリアルキレンエーテル（単独重合体又は共重合体）及びポリアルキレンカーボネートが例示される。ポリアルキレンエーテル及びポリアルキレンカーボネートとしては、数平均分子量が2000以下、特に1000以下のものが好ましい。

【0059】かかる脂肪族ジカルボン酸や脂肪族ジオールの他に、副次的な成分として、乳酸、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸などのヒドロキシカルボン酸、ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン、芳香族ジカルボン酸などのエステル結合形成性の官能基を有する化合物であれば、本発明の効果が損なわれない範囲で、上記脂肪族ポリエステルの構成成分として用いることもできる。

【0060】上記脂肪族ポリエステルは、従来公知の方法に従い、上記脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオール（及び必要であれば上記エステル結合形成性官能基を有する化合物）を、例えば、エステル化触媒としてテトライソプロピルチタネートを用い、反応温度200～220℃で最終的には100～500Paの減圧下、8～12時間エステル化反応させることにより製造することができる。

【0061】＜乳酸系ポリマーの製造法＞本発明組成物の主成分である乳酸系ポリマーは、いずれも、従来公知の方法で製造することができる。

【0062】具体的には、乳酸ホモポリマーは、乳酸モノマーからの直接脱水縮合、または乳酸環状2量体ラクチドの開環重合によって製造することができる（例えば、特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報）。

【0063】直接脱水縮合を行う場合の乳酸原料としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はこれらの混合物が使用できる。また、開環重合を行う場合の乳酸原料としては、L-ラクチド、D-ラクチド、meso-ラクチド、又はこれらの混合物が使用できる。

【0064】ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば、米国特許第4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491-495 (1985) 及び Makromol Chem, 187, 1611-1628 (1986) 等の文献に様々に記載されている。

【0065】かかる重合反応に用いる触媒は、特に限定されるものではないが、エステル化触媒、エステル交換触媒、開環重合触媒などの公知の重合触媒を用いることができる。具体的には、乳酸スズ、酒石酸スズ、ジカプリル酸スズ、ジラウリン酸スズ、ジパルミチン酸スズ、

ジステアリン酸スズ、ジオレイン酸スズ、 α -ナフトエ酸スズ、 β -ナフトエ酸スズ、ジオクチル酸スズ等のスズ系化合物、粉末スズ、酸化スズ；亜鉛末、ハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、有機亜鉛系化合物；テトライソプロポキシチタネート等のチタン系化合物；ジルコニウムイソプロピキシド等のジルコニウム系化合物；三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物；酸化ビスマス等のビスマス系化合物；酸化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム系化合物等が例示される。これらの中でも、スズ又はスズ化合物からなる触媒が活性の点から特に好ましい。これらの触媒の使用量は、総反応成分重量に対して0.001～5重量%が好ましく、反応速度、着色などから、さらに好ましくは0.002～0.5重量%である。

【0066】重合反応は、上記触媒存在下、通常100～250℃、好ましくは、125～230℃、さらに好ましくは150～200℃の温度で行うことが好ましい。また、2段階重合を行うこともできる。

【0067】また、乳酸系ポリマーの分解や着色を抑制するため窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましく、また、反応原料は反応前に水分を除去し、乾燥させておくことが好ましい。

【0068】乳酸系ポリマーとして、乳酸と前記c)のヒドロキシカルボン酸との共重合体又は乳酸と前記d)のラクトンとの共重合体を用いる場合の該共重合体の製造方法としては、乳酸と前記c)のヒドロキシカルボン酸とを直接脱水重縮合するか、乳酸環状2量体（ラクチド）と前記d)のラクトンとを、触媒としてカプロン酸スズ等の脂肪酸金属塩を適宜用いて開環重合する方法が挙げられる（例えば、特開平6-306264号公報、米国特許第4057537号明細書）。

【0069】乳酸系ポリマーとして、乳酸/ジオール/ジカルボン酸共重合体を用いる場合の該共重合体の製造方法としては、特に限定されないが、乳酸、脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸の混合物を直接脱水する方法（例えば、米国特許第5428126号明細書）、開環重合触媒の存在下で乳酸環状2量体と種々の構成割合からなる脂肪族ジカルボン酸成分及びジオール成分からなるポリエステルと反応させる方法（例えば、特開平7-173266号公報）、(i)乳酸ホモポリマーと、(i)脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸成分からなるポリエステルとを、有機溶媒存在下に反応させる方法（例えば、EP0712880A2公報）等が挙げられる。

【0070】また、本発明で使用するブレンドポリマーは、上記乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種と前記他のポリマーとを、常法に従って、ブレンドすることにより得られる。ブレンド法としては、特に限定されないが、例えば、熔融状態や溶液状態で機械的攪拌等で混合してもよく、粉

(7)

特開2003-105182

11

末状や粒子状で混合して、熔融又は溶解する従来公知の方法が採用できる。具体的には、バンバリータイプミキサー、押出機、リアクター、ロール等を使用して上記ブレンドポリマーを用いることができる。

【0071】乳酸系ポリマー組成物

本発明の乳酸系ポリマー組成物は、上記乳酸系ポリマー及び本発明の乳酸系ポリマー用可塑剤を含有するものである。

【0072】本発明に係る乳酸系ポリマー組成物から得られる成形体の柔軟性は、本発明のポリエチレングリコールジベンゾエート可塑剤の添加量で制御でき、その添加量は、乳酸系ポリマー100重量部に対して1〜300重量部が好ましい。1重量部未満では十分な柔軟性が得られにくく、また300重量部を超えると乳酸系ポリマー組成物の表面に該可塑剤がブリードアウトし、経時劣化を起こし易く実用に適さない。

【0073】該ポリエチレングリコールジベンゾエートの添加量は、さらに好ましくは5〜150重量部、一層好ましくは10〜100重量部であり、この範囲であれば、乳酸系ポリマー成形体が、一般的な使用条件下、例えば20〜200℃の温度条件下で、熱安定性、柔軟性において十分な性質を示す。特に柔軟性を求める用途には、20〜100重量部が好ましく、耐衝撃性を求める用途には10〜30重量部が好ましい。また、乳酸系ポリマーに対して配合される該ポリエチレングリコールジベンゾエートは、通常単独で使用されるが、必要に応じて2種以上併用して使用してもよい。

【0074】乳酸系ポリマーにポリエチレングリコールジベンゾエートを配合する方法は、特に制限されるものでなく、従来この分野で公知の混練装置が採用できる。例えば、押出機、リアクター、ニーダー、ロール及びこれらの組み合わせなどが使用できる。押出機としては、単軸押出機又は二軸押出機を使用できるが、二軸押出機が好ましく、さらに好ましくは、混練後、引き続いて残留揮発成分などを減圧除去するためにはベント口のついているものが好ましい。この混合混練は通常120〜250℃、好ましくは150〜200℃の温度で行われる。

【0075】また、ラクチド、乳酸モノマー、乳酸オリゴマー及びその共重合成分から始まる種々の重合反応工程の段階から可塑剤を添加してもよい。

【0076】得られる本発明の乳酸系ポリマー組成物は、通常、ペレットの形態に製造される。

【0077】更に、本発明の乳酸系ポリマー組成物には、数平均分子量150以上のポリエチレングリコールジベンゾエート以外の従来公知の可塑剤や添加剤を本発明の効果を妨げない範囲で必要に応じて配合してもよい。かかる添加剤としては、例えば、耐ブロッキング剤、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、艶消し剤、顔料、着色剤、各種フィラー、帯電防止剤、

12

離型剤、香料、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌剤、核形成剤等、その他の類似のものがあげられる。

【0078】本発明の成形体

かくして得られる本発明の乳酸系ポリマー組成物を成形することにより得られる成形体は、生分解性も良好で、特に、コンポスト中での分解性に優れており、3〜6ヶ月で外形が保たないまで分解できる。しかし、日常的な使用条件下では、揮発減量が少なく、成形体としての性能を維持するという経時安定性に優れている。

【0079】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、一般のプラスチックと同様の押出成形、射出成形、真空成形、圧空成形等の成形に応用でき、フィルム、シート、テープ、ラベル、ラミネート、繊維、編物、織物、不織布、紙、フェルト、板、棒、チューブ、多孔質成形品、各種容器、各種部品、及びその他の成形品を容易に得ることができる。

【0080】成形条件も従来と同様の条件を採用できる。例えば、押出成形の場合、前記乳酸系ポリマー組成物（ペレット）をシリンダの中で加熱熔融させ、該乳酸系ポリマー組成物の融点以上のダイ温度で、ダイから連続的に押し出すことにより成形するのが好ましい。射出成形の場合、前記乳酸系ポリマー組成物（ペレット）をシリンダの中で加熱熔融させ、該乳酸系ポリマー組成物の融点以下の温度の金型内に射出し、冷却固化することにより成形するのが好ましい。

【0081】本発明の乳酸系ポリマー成形体の用途としては、柔軟性が要求されるシート・フィルム等に成形してごみ袋などの包装材料、または軟質チューブ等の軟質塩ビ材料利用分野の代替品、制振材、農業用・園芸用資材、食品包装用材料、衛生用材料、日用品雑貨品、産業用資材、自動車用内装材として用いることができるが、これらに制限されない。

【0082】本発明の乳酸系ポリマー組成物から成形品を製造する方法は、一般のプラスチックと同様の押出成形法、射出成形、真空成形、圧空成形等の成形に応用できるため、棒、ピン、容器等の各種成形品を容易に得ることができる。

【0083】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例により何ら制限されない。なお、実施例及び比較例の「部」は、全て重量基準である。

【0084】実施例及び比較例において、乳酸系ポリマーの重量平均分子量は島津製作所製HPLCを用いて、GPC分析によるポリスチレン換算値、L体、D体の構成比率は島津製作所製HPLCを用いて分析した。

【0085】製造例

攪拌機、温度計、水分離器付還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた0.5L又は1Lフラスコに、安息香酸128.2g(1.05モル)、所定のポリエチレングリ

10

20

30

40

50

(8)

特開2003-105182

13

コール所定量(0.5モル)を入れ、更に、総反応成分重量に対してテトラブトキシチタネート触媒0.2重量%及びキシレン5重量%を入れ、窒素雰囲気下、220℃で約5~10時間脱水反応を行った。

【0086】室温まで冷却し、5%NaOH水溶液で中和後、温水洗浄し、次いで120~150℃、減圧度約1.5kPaで0.5~1時間脱水・脱キシレンを行い、所定のポリエチレングリコールジベンゾエートを得た。FT-IR分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、エステル基の吸収(1720cm⁻¹)が観察されることから、後記実施例1~7に記載の所定のポリエチレングリコールジベンゾエートが生成していることを確認した。

【0087】また、適当な出発物質を用い上記と同様の方法により、後記比較例1~4に記載のPEG#300ジオクテート、ジプロピレングリコールジベンゾエート及びジエチレングリコールジベンゾエートを得た。

【0088】実施例1~7及び比較例1~5
乳酸系ポリマー(重量平均分子量20万、L-乳酸/D-乳酸=99/1、以下「PLA」と略記する)100重量部に対し、表1に記載の各実施例及び比較例の可塑剤を所定量混合し、直径20mmの押出機(長さ/直径の比=19、東洋精機(株)製、商品名「ラボプラストミ*

14

*ル」を用いて200℃で混練りし、窒素パージにより押し出された樹脂組成物を水により冷却後、ペレタイザーにてペレット化した。

【0089】得られたペレットを、200℃でホットプレスし、サイズ200mm×250mm、厚さ1mmのシートを作成した。

【0090】このシートから、試験片を切り出し、柔軟性の指標として、クラッシュベルグ式試験機を用いて、20℃、0℃、-20℃のねじれ剛性を測定した。ねじれ剛性は値が小さいほど柔軟性が良好なことを示す。

【0091】また、試験片を80℃のギヤオープンに入れ、10日後の揮発減量を測定した。

【0092】可塑剤のブリードアウトの有無は、試験片を25℃、湿度60%の恒温室に30日間放置後、目視により評価した。

【0093】その結果を表1に示す。表1中、数平均分子量200、300、600及び1000のポリエチレングリコールを、それぞれ、PEG#200、PEG#300、PEG#600及びPEG#1000と略記する。

【0094】

【表1】

	可 塑 剤	部数 (部)	ねじれ剛性 (MPa)			揮発 減量 (%)	ブリー ドアウト
			20℃	0℃	-20℃		
実施例 1	トリエチレン グリコール ジベンゾエート	25	0.09	0.43	0.57	4.7	無
実施例 2	PEG#200 ジベンゾエート	15	0.08	0.30	0.42	—	無
実施例 3	PEG#200 ジベンゾエート	25	0.04	0.26	0.39	6.0	無
実施例 4	PEG#200 ジベンゾエート	35	0.03	0.23	0.36	—	無
実施例 5	PEG#300 ジベンゾエート	25	0.05	0.28	0.42	6.2	無
実施例 6	PEG#600 ジベンゾエート	25	0.08	0.31	0.45	6.4	無
実施例 7	PEG#1000 ジベンゾエート	25	0.10	0.34	0.45	6.7	無
比較例 1	アセチルクエン酸 トリブチル	25	0.12	0.37	0.45	9.8	有
比較例 2	PEG#300 ジオクテート	25	0.04	0.25	0.46	8.4	有
比較例 3	ジプロピレン グリコール ジベンゾエート	25	0.17	0.51	0.64	8.1	無
比較例 4	ジエチレン グリコール ジベンゾエート	25	0.07	0.51	0.63	4.5	無
比較例 5	—	—	0.40	0.62	0.64	0.3	—

【0095】表1において、柔軟性の指標であるねじれ剛性については、20℃で0.1MPa以下、0℃で0.45MPa以下、-20℃で0.60MPa以下である場合に合格とした。この合格基準を満たすシート

は、該合格基準を満たさないシートに比し、手で触った場合に柔軟性の違いが明らかに認められる。また、揮発減量は7%以下である場合を合格とした。

【0096】表1の結果から明らかなように、本発明組

50

(9)

特開2003-105182

15

成物から得られた成型品であるシートは、柔軟性が良好であり、揮発性も低く、可塑剤のブリードアウトも認められなかった。

【0097】これに対し、比較例1のアセチルクエン酸トリブチルは、柔軟性は良好であるが、揮発性が高く、ブリードアウトも認められた。比較例2のPEG#300ジオクテートは、柔軟性が良好で、揮発性も低いが、著しいブリードアウトが認められた。比較例3のジプロピレングリコールジベンゾエートは、ブリードアウトは認められないが、揮発性が幾分高く、柔軟性が低かった。比較例4のジエチレングリコールジベンゾエートは、ブリードアウトは認められないが、揮発性が高く、柔軟性が低かった。

【0098】

【発明の効果】上記のように、数平均分子量150以上のポリエチレングリコールのジベンゾエートからなる本発明の乳酸系ポリマー用可塑剤は、低揮発性であり、乳酸系ポリマー成形体に高度の柔軟性を与え、しかも、ブ*

16

* リードアウトする傾向が低い。

【0099】本発明の上記可塑剤を乳酸系ポリマーに添加することにより得られる本発明の乳酸系ポリマー組成物は、通常の使用条件下において経時安定性に優れており、該組成物の構成成分の配合比率を変えることにより、得られる成形体の強度あるいは柔軟性を制御できる。

【0100】上記本発明の乳酸系ポリマー組成物を成形してなる成形体は、日常的な条件下で、本発明可塑剤に揮発減量が少なく、柔軟性に優れ、かつ可塑剤のブリードアウトがない。従って、日常的な条件下で、本発明成形体は、経時的安定性に優れている。しかも、本発明成形体は、柔軟なシートの形態とすることができ、柔軟性が要求される包装材料や各種成型品などの軟質材料に利用できる。一方、本発明成形体は、廃棄された場合、生分解性が良好で、特に、コンポスト中での分解性に優れており、3～6ヶ月で外形が保たないまで分解できる。

フロントページの続き

(72)発明者 加茂川 俊之
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内
(72)発明者 服部 和弘
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(72)発明者 小林 英一
大阪府大阪市北区梅田1-12-39 株式会
社クラレ内
Fターム(参考) 4F071 AA43 AA51 AC06 AE04 AF52
AF53 AH05
4J002 CF181 CH022 ED036 FD022
FD026 GT00